



**Ministero delle Attività Produttive**  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 000734**

REC'D **23 JUN 2003**

WIPO

PCT

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

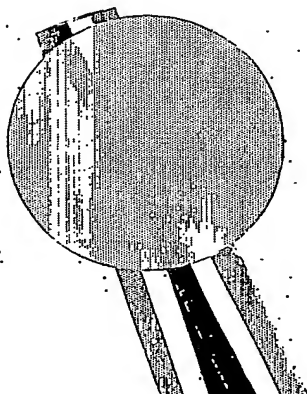
oma, il

**26 MAG. 2003**

per IL DIRIGENTE

*Giampietro Carlotto*

*Giampietro Carlotto*



**AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA**

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

**A. RICHIEDENTE (I)**1) Denominazione EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.p.A.Residenza MILANO

2) Denominazione

Residenza

codice

codice

**B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.**cognome nome DE GREGORI Antonella e altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza

ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.via BORGONUOVO

n.

10

città

MILANO

cap

20121

(prov)

MI**C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario**

via

n.

città

cap

(prov)

**D. TITOLO**

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

GLICOLI E POLIOLI AROMATICI, PROCEDIMENTO DI PREPARAZIONE E LORO USO QUALI  
MONOMERI
**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:**SI ☐NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

**E. INVENTORI DESIGNATI**

cognome nome

1) CODIGNOLA FRANCO

3)

2)

4)

**F. PRIORITÀ**

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1)

2)

**SCIoglimento RISERVE**

Data

N° Protocollo

**G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione****H. ANNOTAZIONI SPECIALI****DOCUMENTAZIONE ALLEGATA**

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 20Doc. 2) 1 PROV n. tav. 1Doc. 3) 1 RISDoc. 4) 1 RISDoc. 5) 1 RISDoc. 6) 1 RISDoc. 7) 1

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

designazione inventore .....

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

autorizzazione o atto di cessione .....

nominativo completo del richiedente .....

**SCIoglimento RISERVE**

Data

N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire

CENTOOTTANTOTTO/51

obbligatorio

COMPILATO IL

08/04/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

I MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

CONTINUA SI/NO

NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

S I

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 000734

Reg. A.

codice 1515L'anno DUEMILADUEOTTOdel mese di APRILEIl(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.**I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE**

IL DEPOSITANTE

UFFICIALE ROGANTE

**REG. A**

DATA DI DEPOSITO

08/04/2002

NUMERO BREVETTO | \_\_\_\_\_ |

**DATA DI RILASCIO**

11/11/11

~~"Glicoli e polioli aromatici, procedimento di preparazione e loro uso quali monomeri".~~

## L RIASSUNTO

Sono descritti composti avente la seguente formula generale (A)

$$\text{R}(\text{CONH}-\text{CHR}_1\text{OH})_m \quad (\text{A})$$

e il loro uso quali monomeri in reazioni di polimerizzazione e policondensazione.



## M. DISEGNO

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: Eurotecnica Development & Licensing S.p.A.

di nazionalità: Italiana

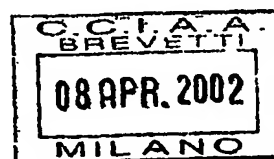
con sede in: Milano, Italia

-----

La presente invenzione concerne glicoli e/o polioli aromatici, il relativo uso quali monomeri e il procedimento di preparazione.

Lo stato della tecnica prevede abitualmente l'impiego di glicoli e/o polioli alifatici quali comonomeri nella produzione di resine poliestere, di resine poliestere insature, di resine poliestere termoplastiche e di resine poliuretaniche. E' tuttavia noto che l'introduzione di anelli aromatici nelle catene di resine poliuretaniche o di resine poliestere consente di ottenere un miglioramento delle proprietà chimiche di tali strutture, come per esempio una migliore resistenza alla corrosione, all'ossidazione ai raggi ultravioletti, alle temperature, ecc. e consente di ottenere anche un miglioramento delle caratteristiche fisico-meccaniche. Attualmente tuttavia si è riusciti a inserire tali gruppi aromatici nelle catene soltanto attraverso l'impiego di acidi policarbossilici

MI 2002A 000734



aromatici puri nel caso delle resine poliestere o mediante l'impiego di isocianati aromatici.

Una ulteriore riprova dell'importanza e dell'utilità di inserire i nuclei aromatici nella catena di resine poliuretaniche o poliestere, si è avuta quando, sostituendo l'acido tereftalico, la cui policondensazione porta ad ottenere il PET (polietilenetereftalato) con l'acido 2,6-naftalenedicarbossilico, introducendo cioè nella catena due anelli benzenici al posto di un solo anello, si è ottenuto un prodotto, il PEN (polietilenenaftalato), che presenta le seguenti caratteristiche e proprietà.

Il PEN ha una struttura con un doppio anello aromatico, rigido, la cui presenza nella catena polimerica spiega molti dei miglioramenti che tale polimero presenta rispetto al PET, come per esempio una maggiore resistenza, maggiore stabilità termica e migliorate proprietà barriera. Il PEN presenta anche una temperatura di transizione vetrosa superiore e una ridotta permeabilità ai gas. Tale polimero ha trovato applicazioni di estremo interesse nel settore dei film, delle fibre, dell'imballaggio, soprattutto per bevande e alimenti, ed è considerato un prodotto che potrà avere applicazioni estremamente importanti.

L'alto costo tuttavia dell'acido 2,6-naftalenedicarbossilico è uno dei problemi (accanto a problemi relativi allo smaltimento e soprattutto al riciclo) che non ha sino ad ora consentito un pieno sviluppo di tale polimero.

E' evidente quindi l'importanza di trovare metodi alternativi per l'inserimento di gruppi aromatici nelle catene di resine poliestere, di resine poliestere insature, di resine poliestere termoplastiche e di resine poliuretatiche.

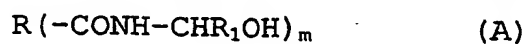
E' inoltre di interesse generale individuare metodi alternativi che consentano di inserire, insieme ai gruppi aromatici o in alternativa ad essi, altri gruppi funzionali quali per esempio i gruppi imminici o i doppi legami, nelle catene di resine poliestere, di resine poliestere insature, di resine poliestere termoplastiche e di resine poliuretatiche.

La presente invenzione si propone quindi di superare gli inconvenienti presenti nella tecnica nota.

E' stato sorprendentemente trovato che i glicoli e/o i polioli aromatici secondo la presente invenzione consentono di introdurre nelle catene poliestere o nelle catene polimeriche, in generale, più gruppi funzionali contemporaneamente, in modo

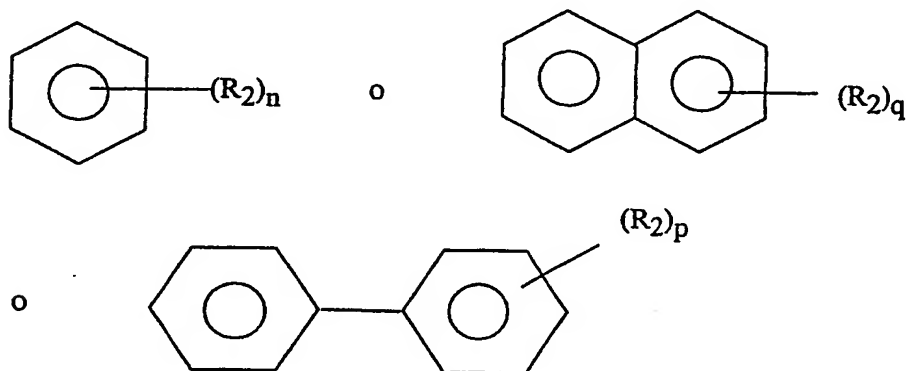
estremamente semplice ed economicamente conveniente,  
con ottime rese.

In particolare, è oggetto della presente invenzione  
un composto avente la seguente formula generale (A)



in cui

- R rappresenta un residuo ottenuto sostituendo m  
atomi di idrogeno da un composto scelto tra



o una catena alifatica satura, lineare o  
ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio o  
una catena alifatica insatura, lineare o  
ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio e  
con almeno un doppio legame;

dove  $R_2$ , uguale o diverso quando n, p o q sono  
maggiori o uguale a 2, rappresenta un gruppo



alchilico, lineare o ramificato, avente da 1 a 18 atomi di carbonio;

n varia da 0 a 4;

p varia da 0 a 6;

q varia da 0 a 8;

-  $R_1$ , uguale o diverso, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico eventualmente sostituito avente da 1 a 6 atomi di carbonio o un gruppo aromatico eventualmente sostituito;

- m è uguale a 2, 3 o 4.

In particolare, quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  possono essere rispettivamente in posizione orto, meta o para, preferibilmente in posizione meta o para.

Quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 3, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono preferibilmente in posizione 1,3,5 o 1,2,4.

In particolare, quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 4, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono in posizione 1,2,4,5.

Preferibilmente, quando R rappresenta un radicale naftalenico e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono rispettivamente in posizione 2 e 6.



Quando R rappresenta un radicale bifenilico e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(\text{CONH}-\text{CHR}_1\text{OH})_m$  sono in posizione para.

m è preferibilmente uguale a 2.

n, p e q sono preferibilmente uguali a 0 o 1.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è l'uso del composto di formula generale (A) quale monomero in reazioni di policondensazione e polimerizzazione.

In particolare, il composto secondo la presente invenzione può essere utilizzato quale monomero in reazioni di policondensazione e/o polimerizzazione con gli opportuni comonomeri per produrre resine poliestere sature e insature con poliacidi aromatici, resine poliammidiche, resine poliuretaniche, resine o polimeri a cristalli liquidi.

E' ulteriore oggetto della presente invenzione anche il polimero ottenuto per policondensazione dell'acido tereftalico con il glicol dell'1,4-benzendicarbossiammide che presente la seguente struttura



in cui r è maggiore o uguale a 4.

Il vantaggio principale del composto secondo la presente invenzione è quello di realizzare

l'inserimento nelle catene poliestere o nelle catene polimeriche, di più gruppi funzionali contemporaneamente, in modo estremamente semplice ed economicamente conveniente, con ottime rese. In particolare l'inserimento contemporaneo di anelli aromatici e di gruppi -CONH- risulta particolarmente vantaggioso. I gruppi -CONH- permettono un miglioramento della resistenza alle alte temperature e permettono di ridurre la formazione di sottoprodotti (per esempio di acetaldeide) dei polimeri durante la successiva fusione ed estrusione.

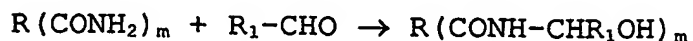
Particolarmente vantaggioso è anche l'inserimento del doppio legame che consente l'indurimento delle resine poliestere insature termoindurenti.

Ulteriore vantaggio dei polimeri ottenuti per policondensazione e/o polimerizzazione dei glicoli o polioli aromatici secondo la presente invenzione è quello di presentare proprietà tali da consentirne l'impiego per la realizzazione di contenitori, per esempio bottiglie, con un'aumentata impermeabilità della parete del contenitore sia dall'interno verso l'esterno del contenitore ( $\text{CO}_2$ ), sia dall'esterno verso l'interno del contenitore ( $\text{O}_2$ ), consentendone quindi l'utilizzazione per un migliore imballaggio di

bevande carbonatate e di prodotti sensibili all'ossigeno quali vini, birra, liquori, spremute e sostanze alimentari.



Il composto secondo la presente invenzione, avente la formula generale (A), viene preparato mediante la seguente reazione



in cui R, m e  $R_1$  hanno i significati precedentemente riportati, e cioè per reazione della corrispondente ammido in soluzione leggermente basica con l'aldeide opportunamente sostituita ad una temperatura compresa tra 10°C e 180°C, ad una pressione compresa tra 0 e 15 atm e per un tempo che varia da 5 minuti a 5 ore.

Preferibilmente la reazione viene condotta in presenza di una resina anionica basica insolubile nel mezzo di reazione, dove il mezzo di reazione è acqua. La temperatura varia preferibilmente da 60°C a 120°C.

La pressione è preferibilmente compresa nell'intervallo da 2 a 5 atm, mentre la reazione è preferibilmente condotta per un tempo che varia nell'intervallo da 20 minuti a 1 ora.

$R(\text{-CONH}_2)_m$  è scelta preferibilmente tra le ammidi dell'acido tereftalico, dell'acido isoftalico, dell'acido 2,6-naftalendicarbossilico, dell'acido

trimesico, dell'acido piromellitico o dell'acido trimellitico.

$R_1CHO$  è preferibilmente scelta tra la formaldeide e la benzaldeide.

Un primo esempio di applicazione del composto secondo la presente invenzione è l'uso quale monomero per la produzione di una resina poliestere ortoftalica insatura termoindurente.

Secondo lo stato dell'arte la resina poliestere ortoftalica insatura termoindurente si prepara per reazione dell'anidride ftalica con il primo comonomero che è il glicole propilenico e con il secondo comonomero che è l'anidride maleica per avere il doppio legame che forma il ponte con lo stirene.

Mediante l'impiego del composto secondo la presente invenzione, ottenuto dall'ammide dell'anidride maleica e dal glicol aromatico già contenente i gruppi funzionali (doppio legame e anello aromatico), si ottengono resine con caratteristiche fisico-chimiche decisamente migliori.

Il vantaggio è che il comonomero (nel caso della resina con anidride ftalica) è un glicol che oltre alla presenza dei necessari gruppi funzionali, quali l'anello fenilico e il doppio legame, e quindi oltre a conferire al prodotto finale le proprietà legate

alla presenza di tali gruppi funzionali, presenta costi decisamente inferiori a quelli del glicol propilenico.

Le caratteristiche ed i vantaggi della composizione secondo la presente invenzione risulteranno meglio comprensibili dalla seguente descrizione dettagliata ed esemplificativa.

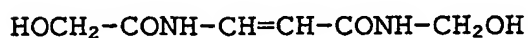
ESEMPIO 1.

Una soluzione contenente 1 mole di diammid maleica pari a 114,07 g in 500 g di alcol metilico e una soluzione di 2,05 moli di formaldeide sotto forma di una soluzione in acqua al 40%, vengono alimentate ad un miscelatore statico che agisce anche come riscaldatore e la miscela liquida dei due prodotti precedentemente indicati viene portata ad una temperatura di 70°C.

La miscela viene quindi direttamente iniettata in un reattore contenente una resina anionica, Amberliste XE275, regolando la velocità di alimentazione della miscela in modo che il tempo di residenza sia non inferiore a 1,5 minuti e non superiore a 5 minuti.

La miscela così trattata viene alimentata ad una colonna di frazionamento per il recupero dell'alcol metilico.

La miscela acquosa ottenuta al fondo della colonna di frazionamento viene estratta con etere etilico; dopo evaporazione dell'etere etilico si ottiene il glicole



con rese superiori al 98%.

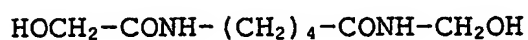
#### ESEMPIO 2.

Una soluzione contenente 1 mole di diammido adipica pari a 144,18 g in 500 g di alcol metilico e una soluzione di 2,05 moli di formaldeide sotto forma di una soluzione in acqua al 40%, vengono alimentate ad un miscelatore statico che agisce anche come riscaldatore e la miscela liquida dei due prodotti precedentemente indicati viene portata ad una temperatura di 70°C.

La miscela viene quindi direttamente iniettata in un reattore contenente una resina anionica, Amberliste XE275, regolando la velocità di alimentazione della miscela in modo che il tempo di residenza sia non inferiore a 1,5 minuti e non superiore a 5 minuti.

La miscela così trattata viene alimentata ad una colonna di frazionamento per il recupero dell'alcol metilico.

La miscela acquosa ottenuta al fondo della colonna di frazionamento viene estratta con etere etilico; dopo evaporazione dell'etere etilico si ottiene il glicole



con rese superiori al 98%.

### ESEMPIO 3.

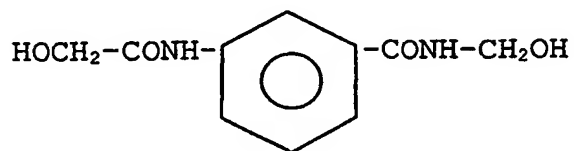
Una soluzione contenente 1 mole di diammidie isoftalica pari a 164,13 g in 500 g di alcol metilico e una soluzione di 2,05 moli di formaldeide sotto forma di una soluzione in acqua al 40%, vengono alimentate ad un miscelatore statico che agisce anche come riscaldatore e la miscela liquida dei due prodotti precedentemente indicati viene portata ad una temperatura di 70°C.

La miscela viene quindi direttamente iniettata in un reattore contenente una resina anionica, Amberliste XE275, regolando la velocità di alimentazione della miscela in modo che il tempo di residenza sia non inferiore a 1,5 minuti e non superiore a 5 minuti.

La miscela così trattata viene alimentata ad una colonna di frazionamento per il recupero dell'alcol metilico.



La miscela acquosa ottenuta al fondo della colonna di frazionamento viene estratta con etere etilico; dopo evaporazione dell'etere etilico si ottiene il glicole



con rese superiori al 98%.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



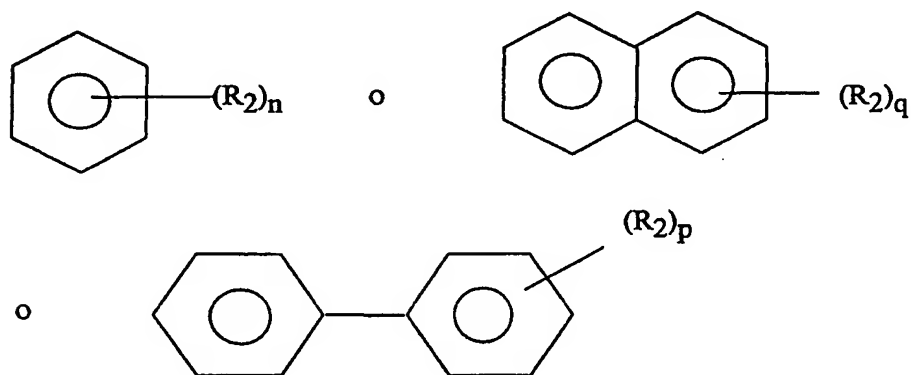
# RIVENDICAZIONI

1. Composto avente la seguente formula generale (A)



in cui

- R rappresenta un residuo ottenuto sostituendo m atomi di idrogeno da un composto scelto tra



o una catena alifatica satura, lineare o ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio o una catena alifatica insatura, lineare o ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio e con almeno un doppio legame;

dove  $R_2$ , uguale o diverso quando n, p o q sono maggiori o uguale a 2, rappresenta un gruppo alchilico, lineare o ramificato, avente da 1 a 18 atomi di carbonio;

n varia da 0 a 4;

p varia da 0 a 6;

q varia da 0 a 8;

-  $R_1$ , uguale o diverso, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico eventualmente sostituito avente da 1 a 6 atomi di carbonio o un gruppo aromatico eventualmente sostituito;

- m è uguale a 2, 3 o 4.

2. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono in posizione orto, meta o para.

3. Composto secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono in posizione meta o para.

4. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 3, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono in posizione 1,3,5 o 1,2,4.

5. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, quando R rappresenta un radicale fenile e m è uguale a 4, i sostituenti  $-(CONH-CHR_1OH)_m$  sono in posizione 1,2,4,5.

6. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, quando R rappresenta un



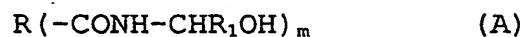
radicale naftalenico e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(\text{CONH}-\text{CHR}_1\text{OH})_m$  sono in posizione 2 e 6.

7. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, quando R rappresenta un radicale bifenilico e m è uguale a 2, i sostituenti  $-(\text{CONH}-\text{CHR}_1\text{OH})_m$  sono in posizione para.

8. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che m è uguale a 2.

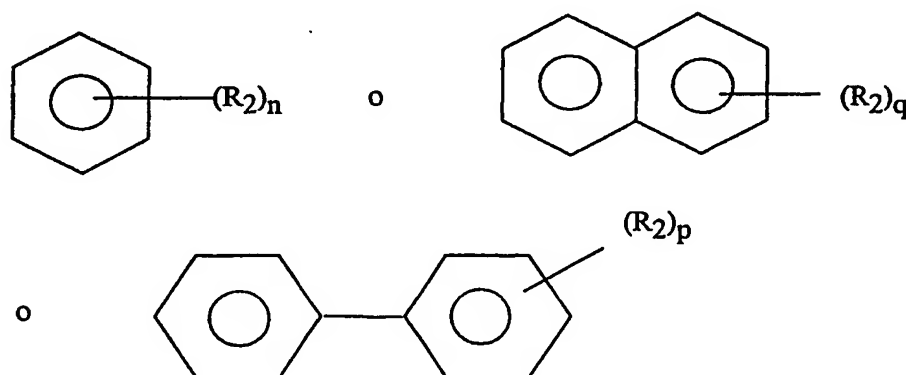
9. Composto secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che n, p e q sono uguali a 0 o 1.

10. Uso del composto avente la seguente formula generale (A)



in cui

- R rappresenta un residuo ottenuto sostituendo m atomi di idrogeno da un composto scelto tra



o una catena alifatica satura, lineare o ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio o una catena alifatica insatura, lineare o ramificata, avente da 2 a 18 atomi di carbonio e con almeno un doppio legame;

dove  $R_2$ , uguale o diverso quando  $n$ ,  $p$  o  $q$  sono maggiori o uguale a 2, rappresenta un gruppo alchilico, lineare o ramificato, avente da 1 a 18 atomi di carbonio;

$n$  varia da 0 a 4;

$p$  varia da 0 a 6;

$q$  varia da 0 a 8;

-  $R_1$ , uguale o diverso, rappresenta un atomo di idrogeno, un gruppo alchilico eventualmente sostituito avente da 1 a 6 atomi di carbonio o un gruppo aromatico eventualmente sostituito;

-  $m$  è uguale a 2, 3 o 4,

quale monomero in reazioni di policondensazione e polimerizzazione.

11. Uso di un composto secondo una delle rivendicazioni da 2 a 9 quale monomero in reazioni di policondensazione e polimerizzazione.

12. Uso secondo la rivendicazione 10, dove le reazioni di policondensazione e/o polimerizzazione

sono reazioni con i corrispondenti comonomeri per produrre resine poliestere sature e insature con poliacidi aromatici, resine poliammidiche, resine poliuretaniche, resine o polimeri a cristalli liquidi, PET.

13. Polimero ottenibile per policondensazione dell'acido tereftalico con il glicol dell'1,4-benzendicarbossiammide avente la seguente struttura

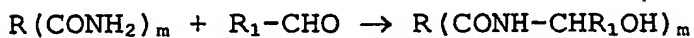


in cui  $r$  è maggiore o uguale a 4.

14. Uso del polimero secondo la rivendicazione 13 per la realizzazione di contenitori per imballaggio.

15. Uso del polimero secondo la rivendicazione 13 per la realizzazione di contenitori per imballaggio di bevande carbonatate e di prodotti sensibili all'ossigeno quali vini, birra, liquori, spremute, sostanze alimentari.

16. Procedimento per la preparazione del composto secondo una delle rivendicazioni da 1 a 9, secondo la seguente reazione



in cui  $R$ ,  $m$  e  $R_1$  hanno i significati precedentemente riportati, in soluzione leggermente basica, ad una

temperatura compresa tra  $10^{\circ}\text{C}$  e  $180^{\circ}\text{C}$ , ad una pressione compresa tra 0 e 15 atm e per un tempo che varia da 5 minuti a 5 ore.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la reazione viene condotta in presenza di una resina anionica basica insolubile nel mezzo di reazione, dove il mezzo di reazione è acqua.

18. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la temperatura varia da  $60^{\circ}\text{C}$  a  $120^{\circ}\text{C}$ .

19. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la pressione è compresa nell'intervallo da 2 a 5 atm.

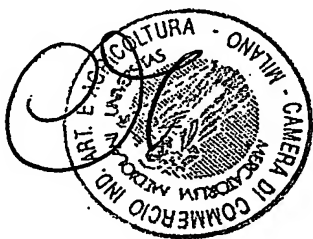
20. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che la reazione è condotta per un tempo che varia da 20 minuti a 1 ora.

21. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che  $\text{R}(-\text{CONH}_2)_m$  è scelta tra le ammidi dell'acido tereftalico, dell'acido isoftalico, dell'acido 2,6-naftalendicarbossilico, dell'acido trimesico, dell'acido piromellitico o dell'acido trimellitico.

22. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato dal fatto che  $\text{R}_1\text{CHO}$  è scelta tra formaldeide o benzaldeide.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG



I MANDATARIO  
(firma)

(per sé e per gli altri)